

⑤1

Int. Cl.:

C 08 g, 47/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b5, 47/02

⑩

Offenlegungsschrift 2 305 270

⑪

Aktenzeichen: P 23 05 270.2

⑫

Anmeldetag: 2. Februar 1973

⑬

Offenlegungstag: 9. August 1973

Ausstellungsriorität:

⑯0

Unionspriorität

⑯2

Datum: 4. Februar 1972

⑯3

Land: Japan

⑯1

Aktenzeichen: 47-12639

⑯4

Bezeichnung: Kaltvulkanisierbare Organosiliconmassen

⑯6

Zusatz zu:

—

⑯2

Ausscheidung aus:

—

⑯1

Anmelder: Shinetsu Chemical Co., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: May, H. U., Dipl.-Chem. Dr., Patentanwalt, 8000 München

⑯2

Als Erfinder benannt: Imai, Kiyoshi; Inomata, Hiroshi; Annaka, Gunma (Japan)

GPA 152

S-19-P-30/1150

München, 2. Februar 1973
Dr. M./m

Shinetsu Chemical Company in Tokyo / Japan

Kaltvulkanisierbare Organosiliconmassen

Kurze Zusammenfassung (Abstrakt) der Erfindung:

Die Erfindung betrifft bei Raumtemperatur vulkanisierbare Massen, welche, auf Gewicht bezogen, 100 Teile Diorganopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen, 0,1 bis 20 Teile Alkoxy silan oder Alkoxy siloxan mit wenigstens drei funktionellen Gruppen, 0,3 bis 10 Teile Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalze und 0,05 bis 5 Teile Metallsalze von Carbonsäuren/ Die Vulkanisation erfolgt in der gesamten Masse sowohl an den der Luft ausgesetzten Teilen wie innen mit der gleichen Geschwindigkeit und liefert vulkanisierten Kautschuk mit besserer Härte, Elastizität und Zugfestigkeit.

Beschreibung der Erfindung:

Die Erfindung betrifft verbesserte, bei Raumtemperatur vulkanisierbare Organosiliconmassen vom Zweikomponententyp. Derartige, aus zwei Komponenten (Flüssigkeiten) bestehende bekannte Massen werden hergestellt, indem man unmittelbar vor dem Gebrauch Organopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen, Alkylsilicat und ein Metallsalz einer organischen Säure mischt und die Mischung durch Alkoholabspaltung an der Luft kondensieren lässt, um die Vulkanisation oder Härtung durchzuführen (vgl. US-PS 2 843 555). Solche Massen finden verschiedene Anwendungen, vor all m, da die Vulta-

nisation bei Raumtemperatur verläuft und die erhaltenen Produkte ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und elektrische und chemische Eigenschaften zeigen. Jedoch beginnt die Vulkanisation dieser Massen an der mit der Luft in Berührung stehenden Oberfläche und schreitet allmählich nach innen fort, so daß beispielsweise bei der Herstellung eines dicken Formstücks durch Spritzguß eine übermäßig lange Zeit, von mehreren Tagen bis mehreren Wochen erforderlich ist, um die Masse durchgehend zu vulkanisieren.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, bei Raumtemperatur kaltvulkanisierbare Organosiliconmassen vom Zweikomponententyp zu schaffen, welche von diesem Nachteil frei sind.

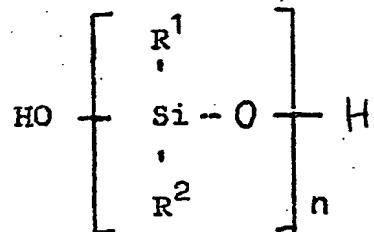
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Massen, welche eine Mischung folgender Bestandteile enthalten:

- a) 100 Gewichtsteile Diorganopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen
- b) 0,1 bis 20 Gewichtsteile Alkoxysilan oder Alkoxysiloxan mit wenigstens drei funktionellen Gruppen
- c) 0,3 bis 10 Gewichtsteile Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalz und
- d) 0,05 bis 5 Gewichtsteile Metallsalz einer Carbonsäure.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß der Zusatz einer kleinen Menge Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalz zu einer bekannten kaltvulkanisierbaren Organosiliconmischung vom Zweikomponententyp bewirkt, daß das Innere des daraus hergestellten Formstücks mit etwa der gleichen Geschwindigkeit vulkanisiert wie die Außenfläche und einen vulkanisierten Kautschuk von überlegener Qualität liefert.

Das als Komponente (a) oder Hauptkomponente der Masse eingesetzte Diorganopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen ist als Grundpolymer für eine Siliconkautschukmasse bekannt und hat eine Viskosität von 100 bis 1 000 000 Centistokes bei 25°C. Es entspricht der

allgemeinen Formel:



worin die organischen Reste R^1 und R^2 substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen, z.B. Alkylgruppen, wie Methyl-, Äthyl- und Propylgruppe, Arylgruppen, wie Phenyl-, Tollyl-, Xylyl- und Naphthylgruppe, und Aralkylgruppen, wie Benzyl-, und Phenyläthylgruppe, und verschiedene halogenierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind. In erheblichem Umfang verwendet wird eine Verbindung, deren Hauptkette aus Dimethylpolysiloxan besteht. Der Bestandteil (b) der erfindungsgemäßen Masse, ein Alkoxy silan oder Alkoxy siloxan mit wenigstens drei funktionellen Gruppen, umfaßt auch Polysiloxan und wird hergestellt durch vollständige oder teilweise Hydrolyse von Alkoxy silan. Der Bestandteil (b) entspricht also der allgemeinen Formel:



worin R^3 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$ -Gruppe ist und R^4 die oben für R^1 oder R^2 angegebene Bedeutung hat. Als Komponenten (b) seien genannt Alkylsilicate, wie n-Äthylsilicat und n-Propylsilicat und deren teilhydrolysierte Produkte, wie Alkoxy silane, z.B. Polyalkylsilicat, Methyltriäthoxysilan, Vinyltriäthoxysilan, Phenyltriäthoxysilan. Die Komponente (b) wird in einer Menge von 0,1 bis 20 Gewichtsteilen zu 100 Gewichtsteilen der Komponente (a) zugesetzt.

Die erfindungsgemäße Komponente (c), Glycerinphosphorsäure vom α - oder β -Typ, und deren Metallsalze, ist beispielsweise ein Alkalisalz, z.B. Natrium- oder Kaliumsalz; Erdalkalisalz, z.B. von

Calcium oder Magnesium; und Eisen-, Zink- und Mangansalze. Die Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalz wird in einer Menge von 0,3 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile der Komponente (a) verwendet, da bei zu großem Zusatz der vulkanisierte Kautschuk schlechtere Eigenschaften aufweist. Der Zusatz sollte also so klein wie möglich sein. Es kann ein Metallsalz der Glycerinphosphorsäure sowohl mit Kristallwasser oder getrocknet, ohne Kristallwasser, benutzt werden.

Das als Komponente (d) verwendete Metallsalz einer Carbonsäure ist ^{Vulkanisations} /katalysator für Silicone bekannt, beispielsweise Carbonsäuresalze von Blei, Zinn, Zirconium, Antimon, Eisen, Cadmium, Titan, Calcium und Wismuth. Als Beispiele seien angegeben: Zinn-naphthenat, Zinncaprylat, Zinnbutylat, Dibutylzinndicaprylat, Dibutylzinndilaurat, Eisenstearat, Bleicaprylat und Antimon-caprylat, jedoch nicht die erwähnten Metallsalze der Glycerin-phosphorsäure. 0,05 bis 5 Gewichtsteile der Komponente (d) werden auf 100 Gewichtsteile der Komponente (a) zugesetzt.

Falls erforderlich, kann den erfindungsgemäßen Massen irgendein anorganischer Füllstoff zugesetzt werden. Beispiele dafür sind Metalloxide, z.B. Siliciumdioxid-Aerogel, Kieselgur, Quarzpulver, Eisenoxid, Zinkoxid und Titanoxid, Metallcarbonate, z.B. Calcium- und Mangancarbonat, und Ruß. Die Menge eines solchen zugesetzten Füllstoffs kann in einem weiten Bereich gewählt werden, liegt jedoch nicht über 300 Gewichts-%, bezogen auf 100 Gewichts-% der aus den Komponenten (a),(b),(c) und (d) bestehenden Masse.

Die erfindungsgemäße Masse kann hergestellt werden, indem die angegebenen Komponenten (a),(b),(c) und (d) sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Füllstoffe, gleichmäßig gemischt werden, jedoch wird im allgemeinen vorgezogen, zunächst die Bestandteile (a),(b)

und (c) und Füllstoff(e) zu mischen und unmittelbar vor dem Gebrauch die Komponente (d) der Mischung zuzusetzen, obgleich das Mischverfahren darauf nicht beschränkt ist. Je nach der Verwendung der Masse können bekannte Dialkylpolysiloxane mit endständigen Trialkylsilylgruppen und/oder die Wärmebeständigkeit verbessernde Zusätze und/oder Stabilisatoren zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Zu 100 Gewichtsteilen Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylendgruppen und einer Viskosität von 5000 Centistokes bei 25°C werden 2,5 Gewichtsteile Äthylpolysilicat, 30 Gewichtsteile getrocknetes Siliciumdioxidpulver und Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalz in der in Tabelle 1 angegebenen Menge gegeben, worauf das Gemisch auf drei Walzen gleichmäßig gemischt wurde, um eine Testgrundmasse mit einer Viskosität von ca. 22.000 Centistokes bei 25°C zu erhalten.

Anschließend werden 0,5 Gewichtsteile Dibutylzinnlaurat zu der Grundmasse zugesetzt, und es wird eine gleichmäßige Mischung hergestellt, die in ein Reagensglas (15 mm Durchmesser und 100 mm (Höhe) gegossen und 24 Std. bei 25°C vulkanisiert wird. Der Zustand des vulkanisierten Materials im oberen Bereich und am Boden des Reagensglases sowie die Härte des vulkanisierten Kautschuks wurden gemäß der japanischen Insutrienorm JISK-6301 geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben, und zwar im Vergleich mit einer Probe ohne Zusatz von Glycerinphosphorsäure und deren Metallsalz.

Tabelle 1

Erläuterung:

Art der Komponente (c) bei den verschiedenen Proben:

Probe 1: Glycerinphosphorsäure
 Probe 2: Calciumglycerinphosphat
 Probe 3: Natriumglycerinphosphat
 Probe 4: Zinkglycerinphosphat
 Probe 5: Eisen-III-glycerinphosphat
 Probe 6: Manganglycerinphosphat

Vergleich: Kein Zusatz.

Zeile A: Gewichtsteile der Komponente (c)

Zeile B: Zustand des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile C: Härte des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile D: Zustand des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

Zeile E: Härte des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

<u>Erfindung - Proben</u>						<u>Vergleich</u>	
	1	2	3	4	5	6	
A	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	1
B	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut
C	48	48	47	48	48	48	45
D	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Gut	Flüssig
E	46	45	45	46	46	45	0

Daraus ergibt sich, daß ohne Verwendung von Glycerinphosphorsäure oder deren Metallsalz die Masse nur bis auf eine Tiefe von etwa 10 mm von der Oberfläche im Reagensglas aus zu Kautschuk vulkanis...

sierter war, während der Rest flüssig blieb, während bei Zusatz der Komponente (c) die gesamte Masse ohne weiteres bis zum Boden des Reagensglases (100 mm tief) vulkanisiert war, besonders bei Zusatz von 1,0 Gewichts-% dieses Zusatzes auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der übrigen Grundmasse. Die Masse vulkanisierte dann am Boden und im oberen Bereich des Reagensglases mit etwa der gleichen Geschwindigkeit.

Beispiel 2:

Zu 100 Gewichtsteilen eines linearen Copolymers aus Dimethylsiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen und Diphenylsiloxan, bei dem 5 Mol-% der gesamten Alkylgruppen Phenylgruppen und der Rest Methylgruppen sind, und welches eine Viskosität von 7000 Centistokes bei 25°C aufweist, werden 7 Gewichtsteile Phenyltriäthoxysilan, 35 Gewichtsteile getrocknetes Kieselgur und Calciumglycerinphosphat in der in Tabelle 2 angegebenen Menge gegeben, und die Masse wird wie im Beispiel 1 verarbeitet. Man erhält die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 2

Erläuterung:

Zeile A: Menge des zugesetzten Calciumglycerinphosphats (Gewichts-%)

Zeile B: Zustand des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile C: Härte des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile D: Zustand des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

Zeile E: Härte des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

	<u>Erfindung - Proben</u>				<u>Vergleich</u>	
	7	8	9	10	4	5
A	0,5	1,0	5,0	10,0	0	0,3
B	gut	gut	gut	gut	gut	gut
C	51	51	53	55	51	50
D	ziemlich gut	gut	gut	gut	flüssig	nur ge- liert
E	10	48	50	54	0	0

Beispiel 3

Zu 100 Gewichtsteilen lineares Copolymer aus Dimethylsiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen und Diphenylsiloxan, bei dem 5 Mol-% der gesamten Alkylgruppen Phenylgruppen, der Rest Methylgruppen sind und das eine Viskosität von 7600 Centistokes bei 25°C aufweist, werden 7 Gewichtsteile Phenyltriäthoxysilan, 35 Gewichtsteile getrocknetes Kieselgur und Calciumglycerinphosphat in den in Tabelle 3 angegebenen Mengen gegeben. Die Mischung wird auf drei Walzen gleichmäßig durchgeknetet, um eine Testgrundmasse zu erhalten. Dieser Grundmasse werden 0,5 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat zugemischt, und die Mischung wird in Form eines Blocks von 50 mm Dicke auf eine Glasplatte gegeben. Der so erzeugte Block wird dann bei Raumtemperatur 24 Std. lang vulkanisiert gelassen. Danach wurde längs der Oberfläche der Glasplatte eine 2 mm dicke Schicht des vulkanisierten Blocks abgeschnitten und diese Folie den Prüfungen der Zugfestigkeit und Dehnung entsprechend der japanischen Industrienorm JIS K-6301 unterworfen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 aufgeführt. Die Vergleichsprobe Nr. 5 enthielt keinen Zusatz des Calciumglycerinphosphats.

Tabelle 3

Erfindung Probe Nr.	11 12		Vergleich	
	4	5		
Zusatz Calciumglycerinphosphat (Gewichts-%)	1,0	10,0	20,0	0
Zugfestigkeit (kp/cm ²)	36	34	35	35
Dehnung (%)	190	160	120	180

Wie aus der obigen Tabelle ersichtlich, zeigte die Siliconkautschukfolie mit 20 Gewichts-% Zusatz Calciumglycerinphosphat eine viel geringere Dehnung (120 %) im Vergleich mit den erfindungsgemäßen Massen (190 oder 160 %). Es ist auch zu bemerken, daß die von den erfindungsgemäßen Massen hergestellten Siliconkautschukfolien fast die gleiche Dehnung wie die ohne Zusatz von Calciumglycerinphosphat zeigen.

Beispiel 4

Zu 100 Gewichtsteilen Dimethylpolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen und einer Viskosität von 5200 Centistokes bei 25°C wurden 2,5 Gewichtsteile Äthylpolysilicat und 35 Gewichtsteile getrocknetes Siliciumdioxidpulver gegeben und die Masse auf 3 Walzen gleichmäßig durchmischt, um eine Probepaste zu erhalten. Anschließend wurden zu der Probepaste 0,5 Gewichtsteile Dibutylzinnndilaurat und 1,0 Gewichtsteil Calciumglycerinphosphat gegeben, es wurde entweder nicht oder bei einer bestimmten Temperatur für eine in Tabelle 4 angegebene bestimmte Zeit getrocknet und die Mischung wie in Beispiel 1 verarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4**Erläuterung:**

Zeile A: Zustand des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile B: Härte des vulkanisierten Kautschuks im oberen Bereich des Reagensglases

Zeile C: Zustand des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

Zeile D: Härte des vulkanisierten Kautschuks am Boden des Reagensglases

Trocknungszeit und Trocknungstemperatur

	ohne Trocknung	1 Std. 150°C	28 Std. 150°C
A	gut	gut	gut
B	56	53	48
C	gut	gut	gut
D	56	48	45

Patentansprüche

1. Kaltvulkanisierbare Organosiliconmasse enthaltend eine Mischung von (a) 100 Gewichtsteilen Diorganopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen; (b) 0,1 bis 20 Gewichtsteilen Alkoxy silan oder Alkoxy siloxan mit wenigstens 3 funktionellen Gruppen. (c) 0,3 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteilen Glycerinphosphorsäure oder ein Metallsalz derselben und (d) 0,05 bis 5 Gewichtsteilen eines Metallsalzes einer Carbonsäure.
2. Organosiliconmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen anorganischen Füllstoff in einer Menge nicht über 300 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Bestandteile a, b, c und d enthält.
3. Organosiliconmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Diorganopolysiloxan mit endständigen Hydroxylgruppen die allgemeine Formel

$$\begin{array}{c}
 \left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ HO-Si-O-H \\ | \\ R^2 \end{array} \right]_n
 \end{array}$$

worin R^1 und R^2 substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppen und n eine positive Zahl ist, aufweist und eine Viskosität von 100 bis 100 000 Centistokes bei 25°C hat.

4. Organosiliconmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxy silan oder Alkoxy siloxan eine Verbindung der allgemeinen Formel $Si(OR^3)_4$ oder $R^4Si(OR^3)_3$ ist, worin R^3 eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die Gruppe $-CH_2CH_2OR$, R eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und R^4 eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, oder ein hydrolysiertes oder teil-

hydrolysiertes Alkoxsilan oder Alkoxyssilan ist.

5. Organosiliconmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz der Carbonsäure eines oder mehrere der folgenden Gruppe ist: Zinnnaphtenat, Zinncaprylat, Zinnbutylat, Dibutylzinn dicaprylat, Dibutyldilaurat, Eisenstearat, Bleicaprylat und Antimoncaprylat.

6. Organosiliconmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (c) Calcium-, Natrium-, Zink- oder Eisen-III-Glycerinphosphat enthält.

THIS PAGE BLANK (USPTO)